

T S4/9/ALL

4/9/1

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2006 EPO. All rts. reserv.

10646821

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 4193968 A2 920714 <No. of Patents: 002>

PATENT FAMILY: .

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 4193968 A2 920714

VAPOR-DEPOSITION AL-PLATED STEEL MATERIAL EXCELLENT IN CORROSION
RESISTANCE (English)

Patent Assignee: KOBE STEEL LTD

Author (Inventor): TERADA MAKOTO; KAWAFUKU JIYUNJI; KATO ATSUSHI;

KIHARA ATSUSHI; IKEDA TSUGUMOTO; IRIE KOJI

Priority (No,Kind,Date): JP 90326561 A 901127

Applic (No,Kind,Date): JP 90326561 A 901127

IPC: * C23C-028/00; B32B-015/04; C23C-014/06

CA Abstract No: ; 117(22)217348P

Derwent WPI Acc No: ; C 92-281782

Language of Document: Japanese

Patent (No,Kind,Date): JP 95065185 B4 950712

Priority (No,Kind,Date): JP 90326561 A 901127

Applic (No,Kind,Date): JP 90326561 A 901127

IPC: * C23C-028/00; B32B-015/04; C23C-014/06

CA Abstract No: * 117(22)217348P

Derwent WPI Acc No: * C 92-281782

Language of Document: Japanese

?

⑫ 公開特許公報(A) 平4-193968

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月14日

C 23 C 28/00
B 32 B 15/04
C 23 C 14/06

B 6813-4K
7148-4F
9046-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐食性に優れた蒸着A1系めつき鋼材

⑯ 特 願 平2-326561

⑰ 出 願 平2(1990)11月27日

⑱ 発 明 者	寺 田 誠	兵庫県姫路市御国野町深志野950-2
⑱ 発 明 者	川 福 純 司	兵庫県神戸市東灘区魚崎中町1-1-24
⑱ 発 明 者	加 藤 淳	兵庫県神戸市東灘区北青木2-10-6
⑱ 発 明 者	木 原 敦 史	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
⑱ 発 明 者	池 田 貢 基	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
⑱ 発 明 者	入 江 広 司	兵庫県加古川市平岡町二俣1012
⑱ 出 願 人	株式会社神戸製鋼所	兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
⑱ 代 理 人	弁理士 植木 久一	

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性に優れた蒸着A1系めつき鋼材

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼材表面に、最下層としてA1またはA1合金よりなる蒸着めつき層が形成され、最上層部に厚さが0.1 μm以上の酸化物系セラミックス層が形成されたものであることを特徴とする耐食性に優れた蒸着A1系めつき鋼材。

(2) 最下層と最上層の間に、中間層として、A1またはA1合金と酸化物系セラミックスとの混合物層もしくは反応層が形成されている請求項(1)に記載の蒸着A1系めつき鋼材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、自動車のマフラーや焼却炉構成部材等の耐熱部材、家庭用電気製品、建築材料等として有用な耐食性に優れた蒸着A1系めつき鋼材に関するものである。尚本発明で使用される鋼材は板状、棒状、線状、管状等形状の如何を問うもの

ではないが、本明細書では最も一般的な鋼板を主体にして説明する。

〔従来の技術〕

A1めつき鋼板は耐熱性、耐候性、熱反射性、審美性等において非常に優れたものであり、且つ生産コストも比較的安価であるところから、前述の様な用途を中心にして広く利用されている。しかしながらA1は塩素イオンなどのハロゲンイオンが存在する腐食環境下で孔食を起こし易いものであるため、A1めつき層の孔食が進行して素地鋼板まで達すると、素地鋼板の腐食により赤錆が発生して外観を損ねる。そこで耐食性を高めるため、たとえばA1めつき鋼板上にクロメート皮膜や耐食性有機皮膜を形成すること等が行なわれている。しかしながらこれらの皮膜は非常に薄いものであるから、加工時や使用時に破壊もしくは損傷し易く、十分な耐食性改善効果は得られない。

一方、A1めつき層に孔食を生じた場合でも赤錆等が生ずることのない様に、素地鋼板として例

えばCr含有鋼やステンレス鋼等の耐食性鋼板を使用することも提案されているが、この方法では素地鋼板自体が高価となる。またCrやSi等を含む耐食性鋼板に熔融Alめっき処理を施す場合は、一般にめっき前処理として焼鈍ーガス還元が行なわれているが、これらの工程を通じて鋼板表面にCrやSiの酸化物皮膜が形成され、熔融Alの濡れ性が悪くなってAlめっきが不均一になるという問題もある。

更に熔融めっき法によってAlめっきを行なう場合は、熔融Al浴が700℃程度の高温であるため素地鋼板とAlめっき層の界面にFe₂Al₃等の脆弱な金属間化合物が形成され、その後の加工工程でめっき剝離を起こす原因になる。またこれらのFe-Al系金属間化合物は、Alめっき層や素地鋼板（ステンレス鋼は除く）より電気的に貴であるため、Alめっき層の孔食が該金属間化合物層まで達したあとは、ガルバニック作用により素地鋼板の腐食が急速に進行するという問題もある。

においても優れた耐食性を発揮し得る様な蒸着Al系めっき鋼材を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記課題を達成することのできた本発明に係る蒸着Al系めっき鋼板の構成は、鋼材表面に、最下層としてAlまたはAl合金よりなる蒸着めっき層が形成され、最上層部に厚さが0.1μm以上の酸化物系セラミックス層が形成されたものであるところに要旨を有するものである。

〔作用〕

本発明者らは、かねてより真空蒸着法によって鋼板上にAlまたはAl合金めっき層を形成する技術について研究を行なっており、こうした研究の結果、たとえばめっき層にCrやTi等の合金化元素を含有させたAl-CrもしくはAl-Ti合金めっき鋼板は、熔融Alめっき、熔融Al-Si系めっき、蒸着純Alめっき等の施された鋼板に比べて優れた耐食性を示すことを確認している。これは、Al合金めっき層自身の耐食

そこでこうした金属間化合物の生成を抑えるため、熔融Al浴中にSiを10%程度添加した熔融Al-Si系めっき鋼板が提案されたが、SiはAlの耐食性を低下させる方向に作用するため、好ましい方法とは言えない。

この様に従来の熔融Al系めっき鋼板は、耐食性や加工性の全ての要求を満たすものではない。

また最近、蒸着法によって鋼板表面にAlもしくはAl合金めっきを行なう方法が開発され、この方法であればめっき層と素地鋼板の境界部にAl-Fe系金属間化合物が生成する現象は抑えられるが、前述の様な腐食環境下の耐食性については、熔融Alめっきの場合と同様に満足し得るものとは言えない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、Al-Fe系金属間化合物の生成を抑えることによって優れた加工性を得ることのできる蒸着Al系めっき鋼材に注目し、腐食環境下

性が純Alめっき等に比べて高く、また合金化元素の添加によってめっき層の電位が素地鋼板の電位に近づけられ、局部電池の形成によるめっき層の溶解速度が低下するためと思われる。

しかしながらAl系めっき鋼板の場合でも、用途によっては素地鋼板の腐食を防止するためめっき層に十分な犠牲防食機能を持たせることが要求されることもある。その場合はAl合金めっき層を十分に卑な電位のものとする必要があるが、犠牲陽極作用を発揮させるうえで最も有効なのは電気化学的に最も卑な純Alであり、これに合金化元素を加えたAl合金めっきでは犠牲陽極作用が低下してくる。従ってこの方法は現実的ではない。

この様にAl系めっき層自身の溶解速度低減による耐食性向上効果と、犠牲陽極作用による素地鋼板の保護効果の間には相反する効果をもたらすものであり、両者の効果を同時に高めることはできない。

そこで本発明者らは、めっき層の電位は純Al

のままの卑な電位に保ち、めっき層自身の溶解速度については他の手段でこれを低下させることが望ましいと考え、蒸着めっき層表面に耐食性保護層を形成する方向で研究を進めた。その結果、めっき層の最上層に耐食性保護層として酸化物系セラミックス層を形成すれば、腐食環境下におけるめっき層の溶解速度が低下し、耐食性が高められることを知った。尚該めっき層の最下層部については、犠牲陽極作用を効果的に発揮させる意味から純Alが最も好ましいが、素地鋼板よりも卑な電位を有するものであればそれなりの犠牲陽極作用を発揮するので、Cr、Ti等の合金化元素含有量の少ないAl合金、あるいは比較的卑な合金化元素を用いたAl合金とすることも可能である。

尚Al合金の中でもAl-Cr合金やAl-Ti合金はそれ自身の耐食性が優れたものであるから、最下層を構成するAl合金の中でも好ましいものとして推奨される。

本発明においてAl系めっきの最上層部に耐食

やバウダリング現象を起こす恐れが出てくるので、該セラミックス層の肉厚は $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下に抑えるのがよい。

上記酸化物系セラミックス層に対し、最下層部として形成されるAlまたはAl合金よりなる蒸着めっき層の構成材は前述の通りであり、本発明における蒸着Al系めっき層は上記最上層と最下層の2層構造からなるものであってもよいが、該最上層と最下層の間に、中間層として酸化物系セラミックスとAlまたはAl合金との反応物層を形成すれば、層間接着性が高められて加工時におけるめっき層の層間剝離が防止されるので好ましい。

尚最下層および必要により形成される中間層の肉厚は特に限定されないが、耐食性表面処理鋼板としての機能を十分に発揮させるには、前述の保護層(最上層)を含めてAl系めっき層全体としての付着量で規定するのが好ましく、犠牲陽極作用を含めた耐食効果と加工性および製造コスト等を総合的に考慮して最も一般的なのは $5\sim 80$

性保護層として形成される酸化物系セラミックスの種類は特に限定されないが、腐食環境下で変質し難い(たとえば水の存在下で水酸化物やオキシ水酸化物に変質したり、ハロゲンイオンと反応してハロゲン化物に変質することがない)ものとして好ましいのは、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化亜鉛等であり、これらは複合酸化物として使用することも可能である。

該酸化物系セラミックスによる表面保護効果を有効に発揮させるには、該セラミックス層の肉厚を $0.1\mu\text{m}$ 以上にしなければならず、これより薄いとその下層部を十分に覆うことができず、表面保護層もしくはバリヤー層としての作用が有効に発揮されない。該セラミックス層の表面保護効果をより確実に発揮させるには、肉厚を $0.5\mu\text{m}$ 以上とするのがよい。肉厚の上限は特に限定されないが、厚くなり過ぎるとめっき層全体の塑性変形能が低下してプレス加工等の際にめっき層が亀裂

g/m^2 、より好ましくは $10\sim 60\text{g}/\text{m}^2$ の範囲である。

蒸着めっき法にも格別の制限はないが、代表的な方法として以下に実施例図面を挙げて説明する。即ち第1、2図は本発明の蒸着Al系めっき鋼板を製造するための蒸着法を例示する縦断面説明図であり、図中1は蒸着室、2は帯鋼、3はサポートロール、4は真空排気口、5は電子銃、6は電子線、7a、7b、7cは原料容器、8a、8b、8cは蒸着原料を示す。即ち高真空状態に保持された蒸着室1内における帯鋼2の走行軌跡下方に、原料容器7a、7b、7cを配置して夫々に蒸着原料8a、8b、8cを装入しておき、これらを電子銃5から放出される電子線6によって加熱蒸発させながら、帯鋼2を矢印方向に走行させる。このとき帯鋼2の走行方向に沿って第1図では2つの原料容器7a、7cに夫々(AlまたはAl合金)と(酸化物系セラミックス)を装入し第2図では3つの原料容器7a、7b、7cに夫々(合金元素またはAl合金)、(Alまた

はA1合金)および(酸化物系セラミックス)を装入し、これらを加熱蒸発させながら帯鋼を矢印方向へ走行させる。そうすると、第1図の例では、帯鋼2の表面にまずA1またはA1合金が蒸着した後、その下流側でその表面に酸化物系セラミックスが蒸着し、略2層構造の蒸着A1系めっき層が形成される。この場合、原料容器7a、7cを近接させ、各容器からの蒸気が帯鋼2に蒸着される時点で、両者の蒸気が部分的に重なり合う様な配置にしておけば、A1またはA1合金層と酸化物系セラミックス層の間に、両者の混合物からなる中間層を形成することもできる。

また第2図の例では、帯鋼2の表面にまず合金元素またはA1合金が蒸着し、次いでA1またはA1合金が蒸着し、最後に酸化物系セラミックスが蒸着し、本発明の蒸着A1系めっき層が形成される。

この様な方法を採用すれば、多層構造の蒸着A1系めっき層を一気に形成することができるので有利である。しかし本発明は蒸着処理法自体に

層向上すると共に、ピンホール欠陥等のない蒸着めっき層が得られ易くなるので有利である。

本発明の蒸着A1系めっき鋼材は、以上の様に最上層に酸化物系セラミックス層の形成された基本的に2層もしくは3層構造のめっき層が形成されたものであるが、これを実用化するに当たっては、更に後処理としてクロメート処理や有機樹脂被覆処理等を施し、耐食性や美感を更に改善したり、あるいは耐指紋性等の特性を与えることも勿論可能である。

[実施例]

実施例1

A1キルド鋼よりなる帯鋼を被めっき材として使用し、第1図に示した方法に準じて下記の条件で蒸着A1系めっきを行なった。

(めっき条件)

被めっき材：A1キルド鋼帯

被めっき材前処理：

アルカリ電解脱脂後に真空中に導入し、電子線照射による加熱及びA⁺イオンボンバードメン

特徴がある訳ではないから、たとえば複数の蒸着室を連続して夫々の蒸着層を形成していく方法等の様に、図示した以外の蒸着めっき法を採用することが排除されるものではない。

また第1、2図に示した様な蒸着めっき法を採用する場合においても、蒸発のための加熱源として電子線以外に抵抗加熱、高周波誘導加熱、レーザービーム加熱等を採用することも勿論可能である。しかし電子線加熱法は、原料表面に直接照射して加熱することができ、その出力を変えることによって蒸発速度を容易に変えることができるなど、操作性が良く且つメンテナンス性も良好であるので、最も好ましい加熱蒸発法として實用される。また本発明で採用される蒸着法とは、広義の蒸着法を意味するものであって、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法等も包含されるものである。これらの中でもイオンプレーティング法は、蒸発金属等の蒸着エネルギーが通常の真空蒸着法を採用した場合よりも高くなり、素地鋼板に対する蒸着めっき層の密着性が一

トによる鋼帯表面の活性化前処理を行なう

めっき前の被めっき材温度：300℃

蒸発原料A(第1図中の8aに相当)：A1

蒸発原料B(第1図中の8cに相当)：

SiO₂ または Al₂O₃

蒸発槽A(第1図中の7aに相当)：

アルミナ-シリカ系セラミックス系蒸発槽

蒸発槽B(第1図中の7cに相当)：

SiO₂の場合：グラファイト系蒸発槽

Al₂O₃の場合：水冷式銅製蒸発槽

蒸発原料の加熱蒸発源：

ビース型電子銃(最大出力300kW)

電子線の走査方法等：

磁場による電子線の偏向、蒸発原料表面上の走査(スキヤニング)及び蒸発槽間のジャンピング

蒸着室の真空度：約 1×10^{-1} Pa

実施例2

実施例1で用いたのと同じ帯鋼を被めっき材として使用し、第2図に示した方法に準じて下記の

条件で蒸着 A 1 系めっきを行なった。

(めっき条件)

被めっき材：

被めっき材前処理：

めっき前の被めっき材温度：

蒸発原料の加熱蒸発源：

電子線の走査方法等：

蒸着室真空度：

以上実施例 1 と同じ

蒸発原料 A (第 2 図中の 8 a に相当) : Cr

蒸発原料 B (第 2 図中の 8 b に相当) : Al

蒸発原料 C (第 2 図中の 8 c に相当) : SiO₂

蒸発槽 A (第 2 図中の 7 a に相当) :

アルミナーシロカ系セラミックス系蒸発槽

蒸発槽 B (第 2 図中の 7 b に相当) :

アルミナーシロカ系セラミックス系蒸発槽

蒸発槽 C (第 2 図中の 7 c に相当) :

グラファイト系蒸発槽

得られた蒸着 A 1 めっき鋼板のめっき層の構成

および耐食性評価結果を第 1 表に一括して示す。

但し、耐食性評価法は下記の通りとした。

(耐食性評価法)

J I S Z 2371 に基づく塩水噴霧試験を行ない、以下に示す 2 つの評価を行なった。

1) 耐白錆性 (白錆発生抑制効果)

A 1 系めっき層の腐食によって生じる白錆発生の抑制効果を調査

◎ : 優

○ : 良

△ : やや劣る

× : 劣る

2) 耐赤錆性 (赤錆発生抑制効果)

被めっき材 (素地鋼板) の腐食によって生じる赤錆発生の抑制効果を調査

◎ : 優

○ : 良

△ : やや劣る

× : 劣る

第 1 表

No.	酸化物層 (上層)		A 1 系めっき層 (下層)		中間層の有無	耐食性評価		備考
	酸化物種類	膜厚 (μm)	めっき種類	付着量 (g/m ²)		耐白錆性	耐赤錆性	
1	SiO ₂	0.1	純 A 1	40	無	○	○	実施例
2	"	0.5	"	"	"	○	◎	"
3	"	1	"	"	僅か有	◎	◎	"
4	"	5	"	"	有	◎	◎	"
5	"	0.04	"	"	無	△	×	比較例
6	"	無し	"	"	-	×	×	"
7	Al ₂ O ₃	0.2	"	"	無	○	○	実施例
8	"	0.8	"	"	"	○	◎	"
9	"	2	"	"	"	◎	◎	"
10	"	5	"	"	僅か有	◎	◎	"
11	"	0.03	"	"	無	×	×	比較例
12	SiO ₂	0.2	Al-10%Cr	20	"	○	◎	実施例
13	"	1	"	"	"	◎	◎	"
14	"	4	"	"	僅か有	◎	◎	"
15	"	0.02	"	"	"	△	◎	比較例
16	"	無し	"	"	-	×	◎	"
17	無し		熔融 A 1	40	-	×	×	"
18	塗布型クロメート処理材 *		"	"	-	△	×	"
19	有機皮膜液置換処理材 **		"	"	-	○	△	"

* : クロメート付着量 300g/m²

** : クロメート処理後 (300g/m²) にポリアクリル系樹脂塗布 (1g/m²)

第1表からも明らかである様に、本発明の規定要件を満足する実施例 (No. 1 ~ 4, 7 ~ 10, 12 ~ 14) は、いずれも優れた耐白錆性および耐赤錆性を有しているのに対し、本発明で定める要件のいずれかを欠く比較例は、次に示す様に耐白錆性および耐赤錆性のいずれかが劣悪である。

No. 5, 6, 11, 15, 16: 保護層として酸化物系セラミックス層が形成されていないか或は厚みが不足する比較例であり、耐白錆性、耐赤錆性共に劣悪である。

No. 17: 熔融 A1 めっきを施しただけの従来材であり、耐白錆性、耐赤錆性共に非常に悪い。

No. 18, 19: 熔融 A1 めっき層の表面に、耐食性改善のためクロメート処理を施し、或は更に有機樹脂塗膜を形成したものであるが、それでも十分な耐食性は得られていない。

〔発明の効果〕

本発明は以上の様に構成されており、最上層部

に耐食性保護層として酸化物系セラミックス層が形成され、最下層部に A1 または A1 合金層が形成された蒸着 A1 系めっき層を形成し、或は必要により酸化物系セラミックスと A1 または A1 合金との混合物もしくは反応物よりなる中間層を形成することにより、めっき層の最下層側における電位を卑に保って犠牲陽極作用を有効に発揮せしめつつ、表層部の溶解速度を著しく遅くすることができ、耐白錆性および耐赤錆性に優れた A1 系めっき鋼材を提供し得ることになった。

4. 図面の簡単な説明

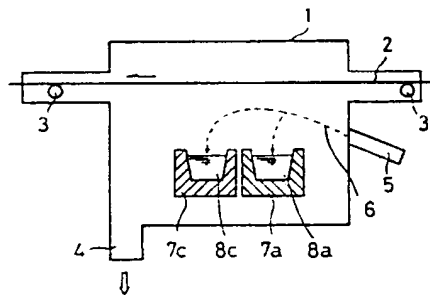
第1, 2図は本発明の実施例で採用した蒸着法を示す概略縦断面説明図である。

- | | |
|----------------|----------------|
| 1 … 蒸着室 | 2 … 帯鋼 |
| 3 … サポートロール | 4 … 真空排気口 |
| 5 … 電子銃 | 6 … 電子線 |
| 7a ~ 7c … 原料容器 | 8a ~ 8c … 蒸着原料 |

出願人 株式会社神戸製鋼所
代理人 弁理士 植木久



第1図



第2図

